Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001739

International filing date: 19 February 2005 (19.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 010 813.7

Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 March 2005 (15.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 010 813.7

Anmeldetag:

5. März 2004

Anmelder/Inhaber:

BAYER CropScience AG, 40789 Monheim/DE

Bezeichnung:

Neue Herbizide auf Basis von substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carabonyltriazolin(thi)onen

und 4-HPPD-Hemmstoffen

IPC:

A 01 N 47/38

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 21. Dezember 2004 **Deutsches Patent- und Markenamt** Der Präsident Im Auftrag

Stremme

15

20

25

Neue Herbizide auf Basis von substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyltriazolin(thi)onen und 4-HPPD-Hemmstoffen

Die Erfindung betrifft neue herbizide, synergistische Wirkstoffkombinationen, die bekannte substituierte Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)one einerseits und eine oder mehrere bekannte herbizid wirksame Verbindungen andererseits und gegebenenfalls zusätzlich eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung enthalten und mit besonders gutem Erfolg zur Unkrautbekämpfung in verschiedenen Nutzpflanzenkulturen oder auch zur Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern im semi- und nicht-selektiven Bereich verwendet werden können.

Substituierte Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)one sind als wirksame Herbizide bekannt (vgl. WO-A-01/05788). Auch Herbizide enthaltend diese Verbindungen und andere bekannte Herbizide oder Safener sind bekannt (vgl. WO-A-03/026427 und WO-A-03/026426). Die Wirkung dieser Herbizide ist jedoch nicht unter allen Bedingungen ganz zufriedenstellend.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass eine Reihe von Wirkstoffen aus der Reihe der substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)one bei gemeinsamer Anwendung mit bestimmten herbizid wirksamen Verbindungen synergistische Effekte hinsichtlich der Wirkung gegen Unkräuter zeigen und besonders vorteilhaft als breit wirksame Kombinationspräparate zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, wie z.B. in Baumwolle, Gerste, Kartoffeln, Mais, Raps, Reis, Roggen, Soja, Sonnenblumen, Weizen, Zuckerrohr und Zuckerrüben, aber auch zur Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern im semi- und nicht-selektiven Bereich verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination bestehend aus

(a) zumindest einem substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)on der allgemeinen Formel (I)

in welcher

R¹ für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkyl-carbonyl oder C1-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Alkylcarbonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, für Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkenylamino oder Alkinylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkenyl- oder Alkinylgruppe, für Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio oder Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkyl, Trifluormethyl, C1-C4-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl, Arylalkyl, Aryloxy, Arylalkoxy, Arylthio, Arylalkylthio, Arylamino oder Arylalkylamino mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C₂-C₁₀-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkylamino oder Alkylcarbonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, für Alkenyloxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylamino oder Cycloalkylalkyl mit jeweils

10

5

 R^2

15

20

 $25 R^3$

30

3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

- oder Salzen der Verbindungen der Formel (I) -

("Wirkstoffe der Gruppe 1")

und

(b) einer oder mehrerer Verbindungen aus einer zweiten Gruppe von Herbiziden, welche die nachstehend genannten Wirkstoffe enthält:

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \hline \\ & & \\ \hline \\ & & \\$$

10

. 5

СН³

Verbindung B.11,

("Wirkstoffe der Gruppe 2"),

und gegebenenfalls zusätzlich

(c) einer die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-(1-methylhexylester) (Cloquintocet-mexyl), 2,4-Dichlor-phenoxy-essigsäure (2,4-D), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), N-(4-Methyl-phenyl)-N'-(1-methyl-1-phenylethyl)-harnstoff (Daimuron), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazol-ethyl), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-α-trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl), (4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-essigsäure (MCPA), (+-)-2-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propansäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlorphenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl), methyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191, CAS-Reg. Nr. 96420-72-3), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2,5trimethyl-oxazolidin (R-29148), N-Cyclopropyl-4-[[(2-methoxy-5-methyl-benzoyl)amino]-sulfonyl]-benzamid, N-[[(4-Methylaminocarbonylamino)-phenyl]-sulfonyl-2-methoxy-benzamid (bekannt aus WO-A-99/66795) und Verbindungen von Typ der Acylsulfamoylbenzoesäureamide, z.B. der nachfolgenden Formel (II), die z.B. bekannt sind aus WO 99/16744,

20

25

15

5

10

$$\begin{array}{c|c} R^{21} \\ I \\ O \end{array} \qquad \begin{array}{c} O \\ I \\ O \end{array} \qquad \begin{array}{c} R^{22} \\ \end{array} \qquad (II)$$

Verbindung Nr.	\mathbb{R}^{21}	\mathbb{R}^{22}
S 3-1	Cyclo-Propyl	2-OCH ₃
S 3-2	Cyclo-Propyl	2-OCH ₃ , 5-Cl
S 3-3	Ethyl	2-OCH ₃
S 3-4	iso-Propyl	2-OCH ₃ , 5-Cl
S 3-5	iso-Propyl	2-OCH ₃

("Wirkstoffe der Gruppe 3").

Beispiele für die als erfindungsgemäße Wirkstoff-Komponenten bevorzugten Verbindungen der 5 Formel (I) sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

Bsp Nr.	\mathbb{R}^1	\mathbb{R}^2	\mathbb{R}^3	Schmelz- punkt (°C)
I-1	CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	163
I-2	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	201
I-3	CH₃	OCH₃	\triangle	218
I-4	CH₃	OC₃H ₇ -n	\triangle	156

25

30

Die Wirkstoffe der Gruppe 2 sind bekannte herbizide Wirkstoffe. So sind die Verbindungen B.1 bis B.2 aus der WO 01/74785, die Wirkstoffe der B.3 bis B.7 aus der WO 00/21924 und die anderen Wirkstoffe aus der WO 96/26206, WO 96/25412 und der US 20020016262 bekannt.

Alle Wirkstoffe der Gruppe 2 sind sogenannte 4-HPPD-Hemmstoffe, die alle in Kombination mit den Verbindungen der Formel (I) ähnliche Synergismuseffekte zeigen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel einen oder zwei Wirkstoffe der Gruppe 1, ein bis drei Wirkstoffe der Gruppe 2 und gegebenenfalls einen Wirkstoff der Gruppe 3.

Insbesondere enthalten die erfindungsgemäßen Mittel einen Wirkstoff der Gruppe 1, einen oder zwei Wirkstoffe der Gruppe 2 und gegebenenfalls einen Wirkstoff der Gruppe 3.

Bevorzugt unter den Verbindungen der Formel (I) ist die Verbindung I-2 und ihre Salze, insbesondere das Natriumsalz. Am meisten bevorzugt ist die Verbindung I-2.

Die Verbindungen der Gruppe 3 sind ebenfalls bekannte Verbindungen, die beispielsweise aus dem Pesticide Manual, 13 th edition, editor: C.D.S. Tomlin, 2003 bekannt sind.

Bevorzugt unter den Wirkstoffen der Gruppe 3 sind Benoxacor, Mefenpyr, Fenchlorazol, Isoxadifen, Cloquintocet und deren C₁-C₁₀-Alkylester, insbesondere Benoxacor (S 4-1), Mefenpyrdiethyl (S 1-1), Fenchlorazol-ethyl (S 1-6), Isoxadifen-ethyl (S 1-9), Cloquintocet-mexyl (S 2-1), und die Verbindung (S 3-1).

Die folgenden erfindungsgemäßen Wirkstoff-Zweierkombinationen seien wegen ihrer besonders vorteilhaften Eigenschaften zur Bekämpfung von Unkräutern, insbesondere in Mais- und Getreidekulturen erwähnt:

I-1+B.1, I-1+B.2, I-1+B.3, I-1+B.4, I-1+B.5, I-1+B.6, I-1+B.7, I-1+B.8, I-1+B.9, I-1+B.10, I-1+B.11, I-2+B.1, I-2+B.2, I-2+B.3, I-2+B.4, I-2+B.5, I-2+B.6, I-2+B.7, I-2+B.8, I-2+B.9, I-2+B.10, I-2+B.11, I-3+B.1, I-3+B.2, I-3+B.3, I-3+B.4, I-3+B.5, I-3+B.6, I-3+B.7, I-3+B.8, I-3+B.9, I-3+B.10, I-3+B.11, I-4+B.1, I-4+B.2, I-4+B.3, I-4+B.4, I-4+B.5, I-4+B.6, I-4+B.7, I-4+B.8, I-4+B.9, I-4+B.10, I-4+B.11.

Am meisten bevorzugt sind die folgenden Zweierkombinationen mit den bevorzugten Wirkstoffen der Gruppe 3

I-1 + B.1+ S 4-1, I-1 + B.2 + S 4-1, I-1 + B.3 + S 4-1, I-1 + B.4 + S 4-1, I-1 + B.5 + S 4-1, I-1 + B.6 + S 4-1, I-1 + B.7 + S 4-1, I-1 + B.8 + S 4-1, I-1 + B.9 + S 4-1, I-1 + B.10 + S 4-1, I-1 + B.11 + S 4-1, I-2 + B.1 + S 4-1, I-2 + B.2 + S 4-1, I-2 + B.3 + S 4-1, I-2 + B.4 + S 4-1, I-2 + B.5

15

20

+ S 4-1, I-2 + B.6 + S 4-1, I-2 + B.7 + S 4-1, I-2 + B.8 + S 4-1, I-2 + B.9 + S 4-1, I-2 + B.10 + S 4-1, I-2 + B.11 + S 4-1, I-3 + B.1 + S 4-1, I-3 + B.2 + S 4-1, I-3 + B.3 + S 4-1, I-3 + B.4 + S 4-1, I-3 + B.5 + S 4-1, I-3 + B.6 + S 4-1, I-3 + B.7 + S 4-1, I-3 + B.8 + S 4-1, I-3 + B.9 + S 4-1, I-3 + B.10 + S 4-1, I-3 + B.11 + S 4-1, I-4 + B.1 + S 4-1, I-4 + B.2 + S 4-1, I-4 + B.3 + S 4-1, I-4 + B.4 + S 4-1, I-4 + B.5 + S 4-1, I-4 + B.6 + S 4-1, I-4 + B.7 + S 4-1, I-4 + B.8 + S 4-1, I-4 + B.9 + S 4-1, I-4 + B.10 + S 4-1, I-4 + B.11 + S 4-1 und

I-1 + B.1 + S 1-1, I-1 + B.2 + S 1-1, I-1 + B.3 + S 1-1, I-1 + B.4 + S 1-1, I-1 + B.5 + S 1-1, I-1 + B.6 + S 1-1, I-1 + B.7 + S 1-1, I-1 + B.8 + S 1-1, I-1 + B.9 + S 1-1, I-1 + B.10 + S 1-1, I-1 + B.11 + S 1-1, I-2 + B.1 + S 1-1, I-2 + B.2 + S 1-1, I-2 + B.3 + S 1-1, I-2 + B.4 + S 1-1, I-2 + B.5 + S 1-1, I-2 + B.6 + S 1-1, I-2 + B.7 + S 1-1, I-2 + B.8 + S 1-1, I-2 + B.9 + S 1-1, I-2 + B.10 + S 1-1, I-2 + B.11 + S 1-1, I-3 + B.1 + S 1-1, I-3 + B.2 + S 1-1, I-3 + B.3 + S 1-1, I-3 + B.4 + S 1-1, I-3 + B.5 + S 1-1, I-3 + B.6 + S 1-1, I-3 + B.7 + S 1-1, I-3 + B.8 + S 1-1, I-3 + B.9 + S 1-1, I-3 + B.10 + S 1-1, I-3 + B.11 + S 1-1, I-4 + B.1 + S 1-1, I-4 + B.2 + S 1-1, I-4 + B.3 + S 1-1, I-4 + B.9 + S 1-1, I-4 + B.5 + S 1-1, I-4 + B.6 + S 1-1, I-4 + B.7 + S 1-1, I-4 + B.8 + S 1-1, I-4 + B.9 + S 1-1, I-4 + B.11 + S 1-1, I-4 + B.11 + S 1-1, I-4 + B.7 + S 1-1, I-4 + B.8 + S 1-1, I-4 + B.9 + S 1-1, I-4 + B.11 + S 1-1, I-4 + B.11 + S 1-1, I-4 + B.7 + S 1-1, I-4 + B.8 + S 1-1, I-4 + B.9 + S 1-1, I-4 + B.11 + S 1-1, I-4 +

I-1 + B.1 + S 1-6, I-1 + B.2 + S 1-6, I-1 + B.3 + S 1-6, I-1 + B.4 + S 1-6, I-1 + B.5 + S 1-6, I-1 + B.6 + S 1-6, I-1 + B.7 + S 1-6, I-1 + B.8 + S 1-6, I-1 + B.9 + S 1-6, I-1 + B.10 + S 1-6, I-1 + B.11 + S 1-6, I-2 + B.1 + S 1-6, I-2 + B.2 + S 1-6, I-2 + B.3 + S 1-6, I-2 + B.4 + S 1-6, I-2 + B.5 + S 1-6, I-2 + B.6 + S 1-6, I-2 + B.7 + S 1-6, I-2 + B.8 + S 1-6, I-2 + B.9 + S 1-6, I-2 + B.10 + S 1-6, I-2 + B.11 + S 1-6, I-3 + B.1 + S 1-6, I-3 + B.2 + S 1-6, I-3 + B.3 + S 1-6, I-3 + B.4 + S 1-6, I-3 + B.5 + S 1-6, I-3 + B.6 + S 1-6, I-3 + B.7 + S 1-6, I-3 + B.8 + S 1-6, I-3 + B.9 + S 1-6, I-3 + B.10 + S 1-6, I-3 + B.11 + S 1-6, I-4 + B.1 + S 1-6, I-4 + B.2 + S 1-6, I-4 + B.3 + S 1-6, I-4 + B.9 + S 1-6, I-4 + B.5 + S 1-6, I-4 + B.6 + S 1-6, I-4 + B.7 + S 1-6, I-4 + B.8 + S 1-6, I-4 + B.9 + S 1-6, I-4 + B.11 + S 1-6, I-4 + B.11 + S 1-6 und

25 I-1 + B.1+ S 1-9, I-1 + B.2 + S 1-9, I-1 + B.3 + S 1-9, I-1 + B.4 + S 1-9, I-1 + B.5 + S 1-9, I-1 + B.6 + S 1-9, I-1 + B.7 + S 1-9, I-1 + B.8 + S 1-9, I-1 + B.9 + S 1-9, I-1 + B.10 + S 1-9, I-1 + B.11 + S 1-9, I-2 + B.1 + S 1-9, I-2 + B.2 + S 1-9, I-2 + B.3 + S 1-9, I-2 + B.4 + S 1-9, I-2 + B.5 + S 1-9, I-2 + B.6 + S 1-9, I-2 + B.7 + S 1-9, I-2 + B.8 + S 1-9, I-2 + B.9 + S 1-9, I-2 + B.10 + S 1-9, I-2 + B.11 + S 1-9, I-3 + B.1 + S 1-9, I-3 + B.2 + S 1-9, I-3 + B.3 + S 1-9, I-3 + B.4 + S 1-9, I-3 + B.5 + S 1-9, I-3 + B.6 + S 1-9, I-3 + B.7 + S 1-9, I-3 + B.8 + S 1-9, I-3 + B.9 + S 1-9, I-3 + B.11 + S 1-9, I-4 + B.1 + S 1-9, I-4 + B.2 + S 1-9, I-4 + B.3 + S 1-9, I-4 + B.9 + S 1-9, I-4 + B.5 + S 1-9, I-4 + B.5 + S 1-9, I-4 + B.5 + S 1-9, I-4 + B.11 + S 1-9 und

 $\begin{array}{c} \text{I-1} + \text{B.1} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-1} + \text{B.2} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-1} + \text{B.3} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-1} + \text{B.4} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-1} + \text{B.5} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-1} + \text{B.6} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-1} + \text{B.7} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-1} + \text{B.8} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-1} + \text{B.9} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-1} + \text{B.10} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-1} + \text{B.11} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-2} + \text{B.4} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-2} + \text{B.4} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-2} + \text{B.5} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-2} + \text{B.4} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-2} + \text{B.4} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-2} + \text{B.10} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-3} + \text{B.4} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-3} + \text{B.9} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-3} + \text{B.9} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-4} + \text{B.9} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-4} + \text{B.3} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-4} + \text{B.3} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-4} + \text{B.8} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-4} + \text{B.8} + \text{S } 2\text{-1}, \ \text{I-4} + \text{B.9} + \text{S } 2$

10 I-1 + B.1 + S 3-1, I-1 + B.2 + S 3-1, I-1 + B.3 + S 3-1, I-1 + B.4 + S 3-1, I-1 + B.5 + S 3-1, I-1 + B.6 + S 3-1, I-1 + B.7 + S 3-1, I-1 + B.8 + S 3-1, I-1 + B.9 + S 3-1, I-1 + B.10 + S 3-1, I-1 + B.11 + S 3-1, I-2 + B.1 + S 3-1, I-2 + B.2 + S 3-1, I-2 + B.3 + S 3-1, I-2 + B.4 + S 3-1, I-2 + B.5 + S 3-1, I-2 + B.6 + S 3-1, I-2 + B.7 + S 3-1, I-2 + B.8 + S 3-1, I-2 + B.9 + S 3-1, I-2 + B.10 + S 3-1, I-2 + B.11 + S 3-1, I-3 + B.1 + S 3-1, I-3 + B.2 + S 3-1, I-3 + B.3 + S 3-1, I-3 + B.4 + S 3-1, I-3 + B.5 + S 3-1, I-3 + B.6 + S 3-1, I-3 + B.7 + S 3-1, I-3 + B.8 + S 3-1, I-3 + B.9 + S 3-1, I-4 + B.10 + S 3-1, I-4 + B.5 + S 3-1, I-4 + B.6 + S 3-1, I-4 + B.7 + S 3-1, I-4 + B.8 + S 3-1, I-4 + B.9 + S 3-1, I-4 + B.10 + S 3-1, I-4 + B.11 + S 3-1.

In allen oben explizit aufgezählten Wirkstoffkombinationen mit und ohne Safenerzusatz können die Verbindungen der Formel (I) auch durch ihre Salze, insbesondere ihr Natriumsalz ersetzt werden.

Diese Mischungen weisen zudem zum Teil zusätzliche Vorteile auf, die in besseren Eigenschaften der Wirkstoffformulierung, wie z.B. Aktivität oder Lagerstabilität, zum Ausdruck kommen.

All den einzeln aufgelisteten Wirkstoffkombinationen kann gegebenenfalls zur Verbesserung der Wirkeigenschaften gegenüber den Unkräutern und/oder Verbesserung der Selektivität gegenüber den Kulturpflanzen eines der folgenden Herbizide zugegeben werden, die aus dem e-Pesticide Manual of the British Crop Protection council, 2002-2003, 12th edition, Editor C.D.S.. Tomlin, aus der WO 03/026426 oder den angegebenen Literaturstellen bekannt sind:

Acetochlor (C.1), Acifluorfen , Acifluorfen-sodium (C.2), Aclonifen (C.3), Alachlor (C.4), Alloxydim (C.5), Alloxydim-sodium, (C.6), Ametryn (C.7), Amicarbazone (C.8), Amidosulfuron (C.9), Amitrole (C.10), Anilofos (C.11), Asulam (C.12) und Asulam-sodium (C.13), Atrazine (C.14), Azafenidin (C.15), Azimsulfuron (C.16), Beflubutamid (C.17), Benazolin (C.18) und Benazolin-ethyl (C.19), Benfluralin (C.20), Benfuresate (C.21), Bensulfuron-methyl (C.22),

10

15

20

25

30

35

Bentazone (C.23), Benthiocarb (C.24), Benzfendizone (C.25), Benzobicyclon (C.26), Benzofenap (C.274), Bifenox (C.275), Bispyribac-sodium (C.27), Bromacil (C.28), Bromobutide (C. 29), Bromofenoxim (C.30), Bromoxynil (C.31), Bromoxynyl-heptanoat (C.32), Bromoxynil-octanoat (C.33), Bromoxynil-potassium (C.34), Butachlor (C.35), Butafenacil (C.36), Butralin (C.37), Butroxydim (C.38), Butylate (C.39), Cafenstrole (C.40), Carbetamide (C.41), Carfentrazone-ethyl (C.42), Chlometoxyfen (C.43), Chloridazon (C.44), Chlorimuron-ethyl (C.45), Chlornitrofen (C.46), Chlorotoluron (C.47), Chlorsulfuron (C.48), Cinidon-ethyl (C.50), Cinmethylin (C.51), Cinosulfuron (C.52), Clefoxydim (C.53), Clethodym (C.54), Clodinafop-propargyl (C.55), Clomazone (C.56), Clomeprop (C.57), Clopyralid (C.58), Cloransulam-methyl (C.59), Cumyluron (C.60), Cyanazine (C.61), Cyclosulfamuron (C. 62), Cycloxydim (C.63), Cyhalofop-butyl (C.64), (2,4-D (C.65) und seine Salze (C.66), Amine (C.67) und Ester (C.68), Desmedipham (C.69), Dicamba (C.70) und seine Salze (C.71), Dicamba-diolamine (C.72), Dichlobenil (C.73), Dichlorprop-P (C.74), Diclofop-methyl (C.75), Diclosulam (C.76), Difenzoquat (C.77), Difenzoquat metilsulfate (C.78), Diflufenican (C.79), Diflufenzopyr (C.80), Dimefuron (C.81), Dimepiperate (C.82), Dimethachlor (C.83), Dimethametryn (C.84), Dimethenamid (C.85), Dimthenamid-P (C.86), Dimexyflam (C.87), Diquat-dibromide (C.88), Dithiopyr (C.89), Diuron (C.90), Dymron (C.91), EPTC (C.92), Esprocarb (C.93), Ethalfluralin (C.94), Ethametsulfuronmethyl (C.95), Ethofumesate (C.96), Ethoxyfen (C.97), Ethoxysulfuron (C.98) und dessen Natriumsalz (C.99), Ethobenzanid (C.100), Fenoxaprop-P-ethyl (C.101), Fentrazamide (C.102), Flamprop-M-methyl (C.103) und -M-isopropyl (C.104), Flazasulfuron (C.105), Florasulam (C.106), Fluazofop-P-ethyl (C.107), Fluazifop-P-butyl (C.108), Flucarbazone-sodium (C.109), Fluazolate (C.110), Flufenacet (C.111), Flufenpyr (C.112), Flumetsulam (C.113), Flumiclorac-(C.114), Flumioxazin (C.115), Flumipropyn (C.116), Fluometuron (C.117), Fluorochloridone (C.118), Fuoroglycofen-ethyl (C.119), Fluoroxam (C.120), Fluoropacil (C.121), Flupyrsulfuron-methyl (C.122) und dessen Natriumsalz (C.123), Flurenol (C.124), Fluroxypyr (C.125) und seine Ester (C.126) wie Fluroxypyr-meptyl (C.127), Flurtamone (C.128), Fluthiacetmethyl (C.129), Fomesafen (C.130), Foramsulfuron (C.131), Glufosinate (C.132), Glufosinateammonium (C.133), Glyphosate (C.134), Glyphosate-ammonium (C.135), Glyphosateisopropylammonium (C.136), Glyphosate-sodium (C.137), Glyphosate-trimesium (C.138), Halosulfuron-methyl (C.139), Haloxyfop (C.140), -methyl (C.141), -P-methyl (C.142), ethoxyethyl (C.143) oder-butyl (C.144), Hexazinone (C.145), Imazamethabenz-methyl (C.146), Imazamox (C.147), Imazapic (C.148), Imazapyr (C.149), Imazaquin (C.150), Imazethpyr (C.151), Imazosulfuron (C.152), Indanofan (C.153), Iodosulfuron-methyl-sodium (C.154), Ioxynil (C.155), Ioxynil-octanoate (C.156), Ioxynil-sodium (C.157), Isoproturon (C.158), Isouron (C.159), Isoxaben (C.160), Isoxachlortole (C.161) ([4-chlor-2-(methylsulfonyl)phenyl](5-cyclopropyl-4-isoxazolyl)methanon bekannt aus EP 470 856), Isoxaflutole (C.162), Ketospiradox (C.163), Lactofen (C.164),

10

15

20

25

30

35

Lenacil (C.165), Linuron (C.166), MCPA (C.167), Mecoprop-P (C.168), Mefenacet (C.169), Mesosulfuron-methyl (C.170) und dessen Natrium-salz (C.171), Mesotrione (C.172), Metamitron (C.173), Metazachlor (C.174), Methabenzthiazuron (C.175), Metobromuron (C.176), Metolachlor (C.177), S-Metolachlor (C.178), Metosulam (C.179), Metoxuron (C.180), Metribuzin (C.181), Metsulfuron (C.182), Metsulfuron-methyl (C.183), Molinate (C. 184), Naproanilide (C.185), Napropamide (C.186), Neburon (C.187), Nicosulfuron (C.188), Norflurazon (C.189), Orbencarb (C.190), Oryzalin (C.191), Oxadiargyl (C.192), Oxadiazon (C.193), Oxasulfuron (C.194), Oxaziclomefone (C.195), Oxyfluorfen (C.196), Paraquat (C.197), Pendimethalin (C.198), Pendralin (C.199), Penoxsulam (C.200), Pentoxazone (C.201), Penthoxamid (C.202), Phenmedipham (C.203), Picloram (C.204), Picolinafen (C.205), Piperophos (C.206), Pretilachlor (C.207), Primisulfuron-methyl (C. 208), Profluazol (C.209), Profoxydim (C.210), Prometryn (C.211), Propachlor (C.212), Propanil (C.213), Propaquizafop (C.49), Propisochlor (C.214), Propoxycarbazone-sodium (C.215), Propyzamide (C.216), Prosulfocarb (C.217), Prosulfuron (C.218), Pyraclonil (C.219) (1-(3-chlor-4,5,6,7-tetrahydropyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-5-(methyl-2- propinylamino)-1H-pyrazole-4-carbonitril bekannt aus WO 94/08999), Pyraflufen-ethyl (C.220), Pyrazolate (C.221), Pyrazosulfuron-ethyl (C.222), Pyrazoxyfen (C.223), Pyribenzoxym (C.224), Pyributicarb (C.225), Pyridafol (C.226), Pyridate (C.227), Pyridatol (C. 228), Pyriftalid (C. 229), Pyriminobac-methyl (C.230), Pyrithiobac-sodium (C.231), Quinchlorac (C. 232), Quinmerac (C.233), Quinoclamine (C.234), Quizalofop (C.235), -ethyl (C.236), -P-ethyl (C.237) und -Ptefuryl (C.238), Rimsulfuron (C.239), Sethoxydim (C.240), Simazine (C.241), Sulcotrione (C.242), Sulfentrazone (C.243), Sulfometuron-methyl (C.244), Sulfosate (C.245), Sulfosulfuron (C.246), Tebuthiuron (C.247), Tepraloxydim (C.248), Terbuthylazine (C.249), Terbutryn (C.250), Thenylchlor (C.251), Thiazopyr (C.252), Thifensulfuron-methyl (C.253), Thiocarbazil (C.254), Tralkoxydim (C.255), Triallate (C.256), Triasulfuron (C.276), Tribenuron-methyl (C.257), Triclopyr (C.258), Tridiphane (C.259), Trifloxysulfuron (C.260), Trifluralin (C.261), Triflusulfuron-methyl (C.262), Tritosulfuron (C.263) (N-[[[4-methoxy-6-(trifluormethyl)-1,3,5triazin-2-yl]amino]carbonyl]-2-(trifluormethyl)-benzolsulfonamid (C. 264) bekannt aus DE 4 038 430), N-[[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]-3-(N-methyl-N-methylsulfonylamino])-2-pyridinsulfonamid (C.265), (vgl. WO-A-92/10660), N-[[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]-3-(N-methyl-N-methylsulfonyl-amino)-2-pyridinsulfonamid (C.266), (vgl. WO-A-92/10660), 4-(4,5-Dihydro-4-methyl-5-oxo-3-trifluormethyl-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-(ethylsulfonylamino)-5-fluor-benzolcarbothioamid (C. 267, HWH4991, vgl. WO-A-95/30661), 2-Chlor-N-[1-(2,6-dichlor-4-difluormethyl-phenyl)-4-nitro-1H-pyrazol-5-yl]-propancarbonsäureamid 268, SLA5599, vgl. EP-A-303153), [2-Chlor-3-(4,5-dihydro-3-isoxazolyl)-4-methylsulfonylphenyl]-(5-hydrox-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-methanon (C. 269) (vgl.WO-A-96/26206, WO-A-96/26206, WO-A-96/26206) $98/31681), \ [3-(4,5-Dihydro-3-isoxazolyl)-2-methyl-4-methylsulfonyl-phenyl]-(5-hydrox-1-methyl-4-methylsulfonyl-phenyl)-(5-hydrox-1-methyl-4-methylsulfonyl-phenyl)-(5-hydrox-1-methyl-4-methylsulfonyl-phenyl)-(5-hydrox-1-methyl-4-methylsulfonyl-phenyl)-(5-hydrox-1-methyl-4-methylsulfonyl-phenyl)-(5-hydrox-1-methyl-4-methylsulfonyl-phenyl)-(5-hydrox-1-methyl-4-methylsulfonyl-phenyl-4-methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-4-methylsulfonyl-4-methyl-4-methylsulfonyl-4-m$

10

20

25

30

1H-pyrazol-4-yl)-methanon (C.270) (vgl.WO-A-96/26206, WO-A-98/31681), [3-[2-Chlor-3[(2,6-dioxo-cyclohexyl)-carbonyl]-6-ethylsulfonyl-phenyl]-5-isoxazolyl]-acetonitril (C.271) (vgl. WO-A-01/28341), 2-[2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-[(2,2,2-trifluor-ethoxy)-methyl]-benzoyl]-1,3-cyclohexandion (C.272)(vgl. WO-A-01/28341), 2-[[5,8-Dimethyl-1,1-dioxido-4-(2-pyrimidinyloxy)-3,4-dihydro-2H-thiochromen-6-yl]-carbonyl]-1,3-cyclohexandion (C.273) (vgl. WO-A-01/28341).

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die vorstehend definierten Wirkstoffkombinationen aus den substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)onen der Formel (I) und den vorstehend angeführten Wirkstoffen der Gruppe 2 und gegebenenfalls zusätzlich 3 bei sehr guter Nutzpflanzen-Verträglichkeit eine besonders hohe herbizide Wirksamkeit aufweisen und in verschiedenen Kulturen, vor allem in Baumwolle, Gerste, Kartoffeln, Mais, Raps, Reis, Roggen, Soja, Sonnenblumen, Weizen, Zuckerrohr und Zuckerrüben, insbesondere in Gerste, Mais, Reis und Weizen, zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern verwendet werden können und dass sie auch zur Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern im semi- und nicht-selektiven Bereich verwendet werden können.

Überraschenderweise ist die herbizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen aus Verbindungen der oben aufgeführten Gruppen 1 und 2 erheblich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe.

Es liegt somit ein nicht vorhersehbarer synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung. Die neuen Wirkstoffkombinationen sind in vielen Kulturen gut verträglich, wobei die neuen Wirkstoffkombinationen auch sonst schwer bekämpfbare Unkräuter gut bekämpfen. Die neuen Wirkstoffkombinationen stellen somit eine wertvolle Bereicherung der Herbizide dar.

Der synergistische Effekt der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen besonders stark ausgeprägt. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in relativ großen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel (I) 0,001 bis 1000 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,002 bis 500 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,01 bis 100 Gewichtsteile und am meisten bevorzugt 0,1 bis 10 Gewichtsteile Wirkstoff der Gruppe 2.

Es ist als überraschend anzusehen, dass aus einer Vielzahl von bekannten Safenern oder Antidots, die befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizids auf die Kulturpflanzen zu antagonisieren, gerade die oben aufgeführten Verbindungen der Gruppe 3 geeignet sind, die schädigende Wirkung von Wirkstoffen der Formel (I) und deren Salzen, gegebenenfalls auch in Kombination mit einem oder mehreren der oben angeführten Wirkstoffe der Gruppe 2, auf die Kulturpflanzen annähernd

10

15

20

25

30

vollständig aufzuheben, ohne dabei die herbizide Wirksamkeit gegenüber den Unkräutern zu beeinträchtigen.

Der vorteilhafte Effekt der Kulturpflanzenverträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoff-kombinationen ist bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen ebenfalls besonders stark ausgeprägt. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in relativ großen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel (I) oder dessen Mischungen mit Wirkstoffen der Gruppe 2 0,001 bis 1000 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,01 bis 100 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,1 bis 25 Gewichtsteile und am meisten bevorzugt 1 bis 10 Gewichtsteile einer der oben unter (c) genannten, die Kulturpflanzen Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Antidots/Safener).

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Pflanzenteile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhiozome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffkombinationen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Wie bereits oben erwähnt, können mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit/oder ohne Zusatz von Verbindungen der Gruppe 3 alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden, gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically

10

15

20

25

30

Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit bestimmten Eigenschaften ("Traits"), die durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese, oder auch durch rekombinante DNA-Techniken erhalten worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel - auch in Kombination mit anderen agrochemischen Wirkstoffen, besseres Wachstum der Kulturpflanzen, erhöhte Toleranz der Kulturpflanzen gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz der Kulturpflanzen gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten

10

15

20

durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinothricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid-tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinothricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid-resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

25

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen behandelt werden, wobei zusätzlich zu der guten Bekämpfung der Unkrautpflanzen die oben genannten synergistischen Effekte mit den transgenen Pflanzen oder Pflanzensorten auftreten. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

<u>Dikotyle Unkräuter der Gattungen:</u> Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium,

20

30

Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffkombinationen können sowohl in konventionellen Anbauverfahren (Reihenkulturen mit geeigneter Reihenweite) in Plantagenkulturen (z.B. Wein, Obst, Zitrus) sowie in Industrie- und Gleisanlagen, auf Wegen und Plätzen, aber auch zur Stoppelbehandlung und beim Minimum-Tillage-Verfahren eingesetzt werden. Sie eignen sich weiterhin als Abbrenner (Krautabtötung z.B. in Kartoffeln) oder als Defoliantien (z.B. in Baumwolle). Ferner sind sind sie für den Einsatz auf Bracheflächen geeignet. Weitere Einsatzgebiete sind Baumschulen, Forst, Grünland und Zierpflanzenbau.

Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen
 Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent an Wirkstoffen, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden im allgemeinen in Form von Fertigformulierungen zur Anwendung gebracht. Die in den Wirkstoffkombinationen enthaltenen

10

15

20

Wirkstoffe können aber auch in Einzelformulierungen bei der Anwendung gemischt, d.h. in Form von Tankmischungen zur Anwendung gebracht werden.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche oder in ihren Formulierungen weiterhin auch in Mischung mit anderen bekannten Herbiziden Verwendung finden, wobei wiederum Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich. Für bestimmte Anwendungszwecke, insbesondere im Nachauflauf-Verfahren, kann es ferner vorteilhaft sein, in die Formulierungen als weitere Zusatzstoffe pflanzenverträgliche mineralische oder vegetabilische Öle (z.B. das Handelspräparat "Rako Binol") oder Ammoniumsalze wie z.B. Ammoniumsulfat oder Ammoniumrhodanid aufzunehmen.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben oder Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können vor und nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden, also im Vorauflauf und Nachauflauf-Verfahren. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die gute herbizide Wirkung der neuen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der herbiziden Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen durchweg eine sehr gute Unkrautwirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Herbiziden immer dann vor, wenn die herbizide Wirkung der Wirkstoffkombination größer ist als die der einzelnen applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Herbizide kann wie folgt berechnet werden (vgl. COLBY, S.R.: "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, Seiten 20 - 22, 1967):

Wenn

X = % Schädigung durch Herbizid A (Wirkstoff der Formel I) bei p kg/ha Auf-30 wandmenge

und

Y = % Schädigung durch Herbizid B (Wirkstoff der Formel II) bei q kg/ha Aufwandmenge

und

E = die erwartete Schädigung der Herbizide A und B bei p und q kg/ha Aufwandmenge,

5 dann ist

10

$$E = X + Y - (X * Y/100).$$

Ist die tatsächliche Schädigung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, das heißt, sie zeigt einen synergistischen Effekt.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination dreier Herbizide kann ebenfalls der oben angegebenen Literatur entnommen werden.

Patentansprüche

5

- 1. Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination bestehend aus
 - (a) zumindest einem substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin (thi)on der allgemeinen Formel (I)

in welcher

R¹ für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom. Iod. für

 \mathbb{R}^2

gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoff-atomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Alkylcarbonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, für Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkenylamino oder Alkinylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkenyl- oder Alkinylgruppe, für Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylalkylthio, Cycloalkylalmino, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio oder Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in

der Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,

15.

10

20

25

Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl, Arylalkyl, Aryloxy, Arylalkoxy, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylamino oder Arylalkylamino mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C2-C10-Alkylidenamino, für gegebe-

Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der

Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

 $5 R^3$

nenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkylamino oder Alkyl-carbonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, für Alkenyloxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylamino oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4

15

10

20

- oder Salzen der Verbindungen der Formel (I) -

("Wirkstoffe der Gruppe 1")

und

25

(b) einer oder mehrerer Verbindungen aus einer zweiten Gruppe von Herbiziden, welche die nachstehend genannten Wirkstoffe enthält:

$$H_3C$$
 O
 SO_2CH_3
 O
 CF_3

, und

("Wirkstoffe der Gruppe 2"),

und gegebenenfalls zusätzlich

(c) einer die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67), 4-Dichloracetyl-3,4-di-hydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essig-säure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl), 2,4-Dichlor-phenoxy-essigsäure (2,4-D), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), N-(4-Methyl-1-n-henyl-ethyl)-harnstoff (Daimuron), 4,6-Dichlor-2-phenyl-



carbonsäure-ethylester (Fenchlorazol-ethyl), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-α-trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl), (4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-essigsäure (MCPA), (+-)-2-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propansäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl), 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191, CAS-Reg. Nr. 96420-72-3), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), N-Cyclo-

N-[[(4-

und

pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-

15

10

5

$$H \xrightarrow{R^{21}} SO_2 \xrightarrow{N} H$$

propyl-4-[[(2-methoxy-5-methyl-benzoyl)-amino]-sulfonyl]-benzamid,

Methylaminocarbonylamino)-phenyl]-sulfonyl-2-methoxy-benzamid

in der

 ${\bf R}^{21}$ und ${\bf R}^{22}$ die in der folgenden Tabelle angegebene Bedeutung haben,

\mathbb{R}^{21}	\mathbb{R}^{22}	
Cyclo-Propyl	2-OCH₃	
Cyclo-Propyl	2-OCH ₃ , 5-Cl	
Ethyl	2-OCH₃	
iso-Propyl	2-OCH ₃ , 5-Cl	
iso-Propyl	2-OCH ₃	

Verbindungen der nachfolgenden Formel (II),

("Wirkstoffe der Gruppe 3").

- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung (Wirkstoff der Gruppe 3) ausgewählt ist aus den Wirkstoffen Benoxacor, Mefenpyr-diethyl, Fenchlorazol-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Cloquintocet-mexyl und der Verbindung N-Cyclopropyl-4-[[(2-methoxy-benzoyl)-amino]-sulfonyl]-benzamid.
- 5 3. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.
 - 4. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
 - Verfahren zur Herstellung eines herbiziden Mittels, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel nach Anspruch 1 mit oberflächenaktiven Mitteln und /oder Streckmitten vermischt.

Neue Herbizide auf Basis von substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)onen und 4-HPPD-Hemmstoffen

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination bestehend aus

(a) zumindest einem substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)on der allgemeinen Formel (I)

in welcher

R¹, R² und R³ wie in der Beschreibung angegeben definiert sind,

- oder Salzen der Verbindungen der Formel (I) -

und

(b) einer oder mehrerer Verbindungen aus einer zweiten Gruppe von Herbiziden, welche ausgewählte 4-HPPD-Hemmstoffe enthält,

und gegebenenfalls zusätzlich

(c) einer die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindung.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs und ein Verfahren zur Herstellung der Mittel.